

AP/7

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-160007

⑬ Int.Cl.⁵
C 08 F 212/34

識別記号
MJX

庁内整理番号
7445-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)7月10日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全14頁)

⑮ 発明の名称 共重合体及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-299692

⑰ 出 願 平1(1989)11月20日

⑱ 発 明 者 上 田 雅 英 山口県徳山市大字徳山8229-2

⑲ 発 明 者 中 村 兼 寛 山口県徳山市大字徳山5611-1

⑳ 出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明 細 書

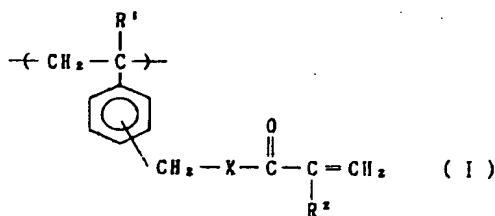
(b) 一般式

1. 発明の名称

共重合体及びその製造方法

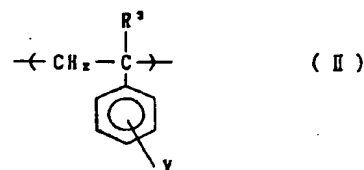
2. 特許請求の範囲

(1) (a) 一般式



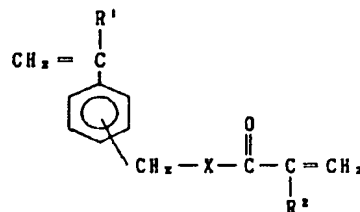
但し、R¹及びR²は夫々水素原子又はメチル基であり、Xは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_n-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{CHO}}{\text{---}}}\right)_n$ （但し、Rは水素原子又はアルキル基であり、nは1以上の整数を示す。）である。

で示される単量体単位2～90モル%と、



但し、R²は水素原子又はメチル基であり、Yは水素原子又はアルキル基である。
で示される単量体単位98～100モル%とよりなることを特徴とする共重合体。

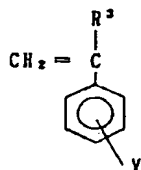
(2) 下記式



但し、 R^1 及び R^2 は夫々水素原子又はメチル基であり、 X は、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_n-O-$

又は $-O-(CH_2-CH(R)-)_n$ (但し、 R は水素原子又はアルキル基であり、 n は1以上の整数を示す。)である。

で示される単量体2～90モル%と、
下記式

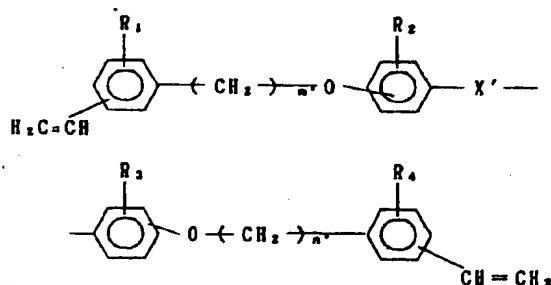


但し、 R^2 は水素原子又はメチル基であり、
 Y は水素原子又はアルキル基である。

で示される単量体98～10モル%との混合物をカチオン重合させることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の共重合体の製造方法。

用型や書換可能型は再生専用型に較べて上記した性質がより優れていることが要求される。

光ディスク用基板を製造するためのモノマーとして本発明者らは既に下記式



但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、夫々同種又は異種のの水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基であり、 X' は、酸素原子、イオウ原子、スルフォニル基、アルキレン基、アルキリデン基又はフルオロアルキリデン基であり、 m' 及び n' は1以上の整数である。

(3) 特許請求の範囲第(1)項記載の共重合体よりなる重合収縮低減剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な共重合体及びその製造方法に関する。

(従来技術)

近年、特に記憶容量が大きく、ランダムアクセス可能な情報記録媒体として光ディスクが注目され、その普及が著しい。かかる光ディスクは、その種類により再生専用型、追記専用型及び書換可能型に分類される。再生専用型については、例えばビデオディスク、コンパクトディスク等に応用され大規模な市場を形成するに至っている。一方、追記専用型や書換可能型については、例えば文書ファイル、計算機用ファイル、ビデオファイル等に応用されて一部市場に出たものもあるが、さらに開発が進められている。このような光ディスク用基板としては、複屈折が小さく、透明性、耐熱性、耐吸湿性などの性質が要求され、特に追記専

で示される化合物を提案した(特開昭64-42447号公報)。上記の化合物(以下、単に架橋剤と称する)及びこれと共重合可能なビニル系単量体との混合物を重合することにより、良好な光ディスク用基板を得ることができる。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、架橋剤及びこれと共重合可能なビニル系単量体との混合物を重合用金型に注入して注型重合する際、重合による収縮が大きいため、重合途中で成形物が金型からはがれやすく、案内溝やビットの転写が十分に行えないという欠点があった。

重合収縮を少なくする方法としては、上記の混合物に可溶なポリマーを添加する方法があるが、この方法では重合中に成形物が白濁し、透明性を損なうという問題があった。また、ポリマー末端に重合性基を1個もったマクロモノマーを添加する方法も考えられる。しかしながら、本発明者らが、この方法を試みたところ、少量であれば透明性は損なわれないものの重合収縮において十分な

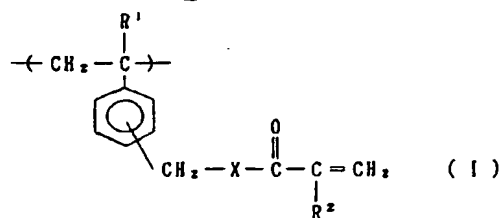
効果は得られず、また、多量に添加した場合は重合収縮は低減化されるものの上述のポリマーを添加した場合と同様、成形物が白濁するという問題があり、さらに耐熱性に欠けるなどの欠点があった。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記のような問題点に鑑み、ビニル系単量体へ可溶なポリマーであって、重合収縮低減化に十分な効果をもち、しかも透明性、耐熱性を損なわないポリマーの探索を行ってきた。その結果、上記した目的を達成する新規なポリマーの合成に成功し、これと架橋剤及びビニル系単量体とを共重合することによって透明性、耐熱性、複屈折、耐吸湿性に優れた光ディスク用基板を与えることを見出し、本発明を提案するに至った。

即ち、本発明は、下記式

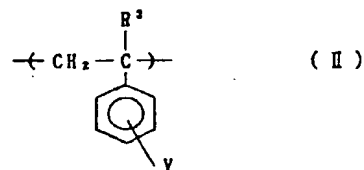
(a) 一般式



但し、 R^1 及び R^2 は夫々水素原子又はメチル基であり、 X は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O})_n-$ (但し、 R は水素原子又はアルキル基であり、 n は1以上の整数を示す)である。

で示される単量体単位2~90モル%と、

(b) 一般式



但し、 R^3 は水素原子又はメチル基であり、 Y は水素原子又はアルキル基である。

で示される単量体単位98~10モル%

とよりなることを特徴とする共重合体である。

本発明の前記一般式中(I)中の R 及び前記一般式(II)中の Y で示されるアルキル基は特に限定されないが、一般には炭素原子数1~4個の直鎖状または分岐状の飽和炭化水素基が好適であり、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 iso -プロピル基、 n -ブチル基及び t -ブチル基等が挙げられる。

また、前記一般式(I)中、 n は1以上の整数を示すが、10を越えると耐熱性が劣ってくるので、 n は1~10の整数であることが好ましく、また原料の入手の容易さから1~3の整数が好ましい。

前記一般式(I)で示される単量体単位と前記一般式(II)で示される単量体単位の比率は、前者が2~90モル%であり、後者が98~10モ

ル%でなければならない。前記一般式(I)で示される単量体単位の量が少なすぎると、本発明の共重合体を用いて得られた光ディスク基板の透明性及び耐熱性が低下し、逆に多すぎると、ビニル系単量体への溶解性に乏しくなるため十分な量を溶解させることができず、その結果として十分な重合収縮低減化効果が得られない。光ディスク基板の透明性、耐熱性、複屈折及び耐吸湿性等の諸性質を十分な値とするためには、前記一般式(I)で示される単量体単位が3~80モル%、さらには、5~70モル%で、前記一般式(II)で示される単量体単位が97~20モル%、さらには、95~30モル%であることが好ましい。

本発明の共重合体の分子量は一般に1000~10万の範囲である。また、前記一般式(I)で示される単量体と前記一般式(II)で示される単量体単位はランダムに配列している。

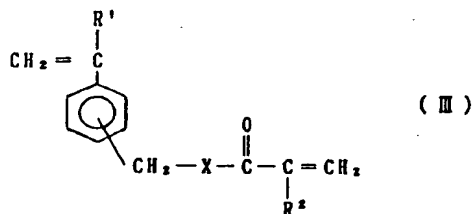
本発明の共重合体は、一般に白色粉体として存在し、ベンゼン、トルエン、塩化メチレン、クロロホルム、テトラヒドロフランなどの有機溶媒に

は可溶であるが、メタノール、エタノール等のアルコールおよび水にはほとんど溶けない。

本発明の共重合体の構造は、 ^1H -核磁気共鳴スペクトル（以下、単に ^1H -NMRと呼ぶ）及び赤外吸収スペクトル（以下、単にIRと呼ぶ）によって確認することができる。

本発明の共重合体は、どのような方法で製造されてもよいが、一般には下記の方法が好適に採用される。

即ち、下記式

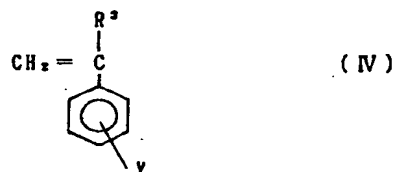


但し、 R' 及び R^2 は夫々水素原子又はメチル基であり、 X は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_n-\text{O}-$

ールアクリレート、スチリルメチルメタクリレート、スチリルメチルエチレングリコールメタクリレート、スチリルメチルプロピレングリコールメタクリレート、スチリルメチルトリエチレングリコールメタクリレート、 α -メチルスチリルメチルアクリレート、 α -メチルスチリルメチルエチレングリコールアクリレート、 α -メチルスチリルメチルプロピレングリコールアクリレート、 α -メチルスチリルメチルトリエチレングリコールアクリレート、 α -メチルスチリルメチルメタクリレート、 α -メチルスチリルメチルエチレングリコールメタクリレート、 α -メチルスチリルメチルプロピレングリコールメタクリレート、 α -メチルスチリルメチルトリエチレングリコールメタクリレート等が挙げられる。これらの単量体を合成するには、クロロメチルスチレンあるいはイソプロベニルクロロメチルベンゼンと所定のアクリル酸、メタクリル酸あるいはこれらのアルコールエステルをピリジン、トリエチルアミンあるいは水素化ナトリウム等の塩基触媒の存在下で、室

又は $-\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_n-\text{CHO}-$ （但し、 R は水素原子又はアルキル基であり、 n は1以上の整数を示す。）である。

で示される単量体2～90モル%と、下記式



但し、 R^2 は水素原子又はメチル基であり、 Y は水素原子又はアルキル基である。

で示される単量体98～10モル%

との混合物をカチオン重合させる方法である。

本発明における前記一般式(III)で示される化合物に具体例としては、スチリルメチルアクリレート、スチリルメチルエチレングリコールアクリレート、スチリルメチルプロピレングリコールアクリレート、スチリルメチルトリエチレングリコ

温または加熱反応させることにより得られる。この場合、適宜、溶媒、重合禁止剤の併用が好ましい。

本発明における前記一般式(IV)で示される化合物の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、 n -プロピルスチレン、

iso-プロピルスチレン、 n -ブチルスチレン、 i -ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、イソプロベニルトルエン、イソプロベニルエチルベンゼン、イソプロベニル- n -プロピルベンゼン、イソプロベニル- n -ブチルベンゼン、イソプロベニル- i -ブチルベンゼン等が挙げられる。前記一般式(III)と前記一般式(IV)の仕込みモル比は、共重合体の組成を前記した範囲とするために、2/98～90/10であることが好ましい。

本発明における前記重合の開始剤としては、カチオン重合開始剤であれば特に限定されるものではない。該開始剤として好適に使用されるものを例示すれば、りん酸、トリクロロ酢酸、トリフル

オロ酢酸、硫酸、過塩素酸、塩酸、臭酸、硝酸、クロロスルホン酸、フルオロスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のプロトン酸；塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、四塩化スズ、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化チタン等のハロゲン化金属；シリカ-アルミナ（酸性クレー）、酸化モリブデン等の金属酸化物；ヨウ素、臭素等のハロゲン；トリエチルアルミニウム、クロロジエチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム-水、グリニャール試薬等の有機金属化合物；トリフェニルメチルカルボニウムイオン、トロピニウムイオン等の安定なカルボニウムイオンの塩等が挙げられる。またこれらの開始剤中で、ハロゲン化金属及び有機金属化合物による重合には、プロトンまたはその他のカチオンを生成する化合物、例えば、水、アルコール、ハロゲン、ハロゲン化アルキル等を共溶媒として用いることが好ましい。開始剤の使用量は、前記一般式（Ⅲ）及び（Ⅳ）で示される単量体の合計量に対して1/10～1/1000倍モルの範囲から選ばばよい。

精製する方法は、特に限定されず、公知の方法を採用できる。例えば、重合終了後、反応液を多量のメタノールに注入し、沈殿した白色粉末のポリマーをガラスフィルターで濾別し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥して精製する。

本発明の重合によって得られた共重合体は、重合収縮低減剤として、各種のビニル系単量体中に配合して重合することができる。特に、後述するビニルフェニル化合物及びこれと共重合可能なビニル系単量体に本発明の共重合体を配合して注型重合により得られる樹脂は、重合収縮が低減されているために重合中における型枠からのハガレが防止でき、しかも、良好な複屈折、耐熱性及び耐吸湿性を有するために、ディスク基板として好適に用いられる。

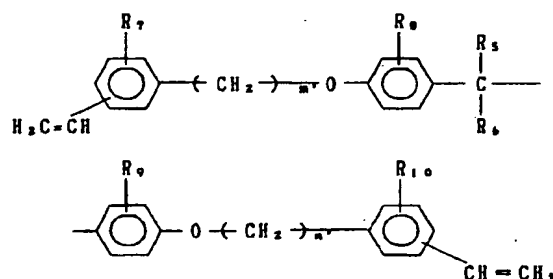
本発明の共重合体と共重合させる上記のビニルフェニル化合物としては、前記した架橋剤や下記式

本発明における前記重合の溶媒としては、成長炭素カチオンと反応してその活性を低下させない化合物が一般に用いられる。また、開始剤および生成する共重合体を溶解する溶媒が望ましい。該溶媒として好適に使用されるものを例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の芳香族または脂肪族の炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物等が挙げられる。

重合温度は、使用する開始剤及び溶媒の種類や仕込み組成により好適な温度を選ばよく、一般には-100～30℃であることが好ましい。特に移動反応の制御という点で0℃以下であることが好ましい。

重合時間は、重合条件により異なるが、通常5分～10日間、好ましくは1～40時間の範囲から選ばば十分である。また、重合中においては攪拌を行なうのが好ましい。

本発明の重合によって得られた共重合体を単離



但し、 R_5 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、及び R_{10} は、夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、 R_6 は、アリール基又はアラルキル基であり、 m' 及び n' は1以上の整数である。

で示される化合物が好適に用いられる。また、上記のビニルフェニル化合物と共重合可能なビニル系単量体としては、ディスク基板などを得るために注型重合に供せられる従来公知の単量体であれば特に限定されず、例えばスチレン、ビニルトル

エン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、ブロモスチレン、ブチルスチレン、trans-スチルベン、ジビニルベンゼンなどのスチレンおよびその誘導体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ボルニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル；無水マレイン酸、マレイン酸、フェニル無水マレイン酸などのマレイン酸及びその誘導体；N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド誘導体などが挙げられる。

これらのビニル系単量体の中でも、本発明の共重合体及びビニルフェニル化合物との共重合性が良好で、且つ吸水性の低いディスク基板を得るためには特にスチレン及びその誘導体を用いることが好ましい。

上記した本発明の共重合体、ビニルフェニル化合物及びこれと共重合可能なビニル系単量体の配

及び共重合可能なビニル系単量体を加熱混合した組成物に、例えばビスー（4-ヒューブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物系、アゾ系などのラジカル開始剤を所定量混合し、重合用金型中に注入し、脱泡後に所定温度で所定時間の重合を行なう方法である。この際、重合用金型として、案内溝またはビットが記された金属原板を用い、直接に基板に案内溝やビットの転写を行なってもよいし、所定の厚さの注型重合板を作成した後、その板から円板を切り出してもよい。また、所定量の単量体混合物に光増感剤を配合し、これを所定の間隔を有するガラス製のモールドに注入し、紫外線、放射線の照射などで重合しても良い。

(効 果)

本発明の共重合体は、ビニル系単量体の重合収縮低減剤として用いることができる。特に、本発明の共重合体を前記したビニルフェニル化合物及びこれと共重合可能なビニル系単量体に配合した場合、光学的性質を損うことなく重合収縮が低減

割合は、広い範囲から採用されるが、一般に本発明の共重合体による重合収縮低減効果を十分に発揮させ、且つ透明性、耐熱性、複屈折及び耐吸湿性に優れたディスク基板を得るためには、本発明の共重合体が5～40重量%、好ましくは10～30重量%、ビニルフェニル化合物が5～50重量%好ましくは10～40重量%、共重合可能なビニル系単量体が40～90重量%、好ましくは50～70重量%となるように選ぶのがよい。

なお、目的とするディスク基板における他の物性の向上を図るために、本発明の共重合体と共重合可能な他の単量体を併用することも出来る。

さらに、上記の混合物に、本発明の目的の達成を阻害しない範囲で、例えば酸化防止剤、光安定剤、離型剤、帯電防止剤などを混合してもかまわない。

ディスク基板を得る場合には、上記した混合物を一般に注型重合の方法により重合することが好ましい。注型重合法は特に制限なく用いられ、例えば、本発明の共重合体、ビニルフェニル化合物

される。このため、案内溝やビットの転写が良好に行なわれ、しかも、透明性、耐熱性、複屈折及び耐吸湿性に優れた光ディスク基板を得ることができる。

本発明の共重合体を重合収縮低減剤として、ビニルフェニル化合物及びこれと共重合可能なビニル系単量体を重合して得られた樹脂は、光学用有機ガラスとして極めて良好な次のような性質を有している。

即ち、垂直入射複屈折30nm以下、特に20nm以下、斜め30°入射複屈折100nm以下、特に80nm以下、全光線透過率85%以上、特に90%以上、ガラス転位温度100℃以上、特に125℃以上及び吸水率0.1%以下、特に0.07%以下等の優れた物性を有する。

従って、本発明の共重合体は、光ディスク基板のみならず、メガネレンズ、光学機器用レンズ等の光学レンズやプリズム、光ファイバー等の光学用有機ガラスの製造に好適な化合物である。

(実施例)

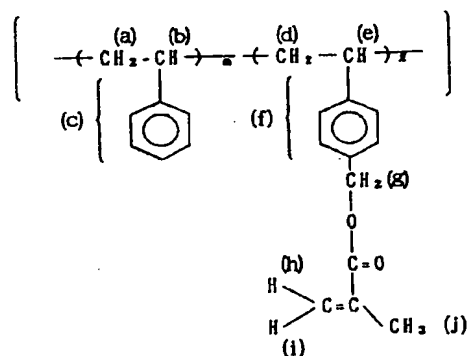
本発明を更に具体的に説明するために、以下に実施例を掲げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、以下の実施例において、得られた共重合体の組成は次の方法によって求めた。

すなわち、本発明の共重合体約250mgを正確に秤量し、これをクロロホルムに溶解させる。この溶液に少し過剰の臭素を加え、7日間冷蔵庫に放置して臭素付加を行ない、つぎに共重合体の溶液をメタノール中に注いで沈殿させ、さらにクロロホルム-メタノールで再沈殿を3回くり返して精製する。臭素付加した共重合体の臭素分析を行ない、臭素含量から孤立二重結合量の定量を行ない、共重合体中の前記一般式(1)で示される単量体のモル数を求め、組成比を算出した。

実施例1

1000 mlの三つ口フラスコにかき混ぜ機、窒素導入管、温度計を取り付け、乾燥窒素を流しながら塩化メチレン200 mlとスチレン152.8 g及びスチリルメチルメタクリレート32.4 gを



すなわち、1.1～1.7 ppm 付近に主鎖メチレンのピークが認められ、(a)及び(d)によるものと帰属できる。1.7～2.3 ppm 付近に主鎖メチレンのピークが認められ(b)及び(e)によるものと帰属できる。2.0 ppm の比較的シャープなピークは、メタクリロイル基中のメチル基(j)によるものと帰属できる。5.0～5.2 ppm 付近のピークはベンジル基中のメチレン基(g)によるものと帰属できる。5.4～5.6 ppm 及び6.0～6.2 ppm のピークはそれぞれメタクリロイル基中のプロトン(i)及びプロトン(h)によ

加えた。窒素を流しながら冷媒により内容を0℃に冷却し、これにビベットを用いて三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート2.0 mlを加えると、直ちに重合が開始され温度が上昇した。0℃に冷却を続けながら7時間かき混ぜると粘稠な溶液が得られ、これを大量のメタノール中に投じるとポリマーが沈殿した。沈殿した白色粉末のポリマーをガラスフィルターで濾別し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥を行なった。

この共重合体のIRは、第1図に示すとおりであり、1720 cm⁻¹付近にカルボン酸エステルのC=O結合に基づく吸収を示し、また、1630 cm⁻¹付近に孤立二重結合のC=C結合に基づく吸収が見られる。

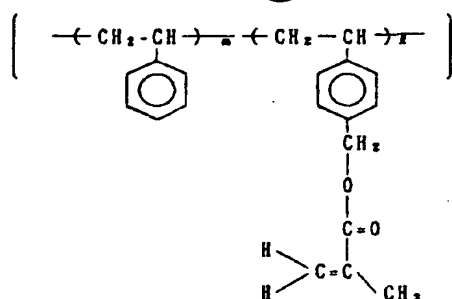
また、¹H-NMR (δ; ppm : テトラメチルシラン基準、重クロロホルム溶媒)を測定した結果を第2図に示した。その解析結果は次のとおりである。

るものと帰属できる。また6.3～6.8 ppm 及び6.8～7.4 ppm 付近のピークは芳香環のプロトン(c)及び(f)によるものと帰属できる。

また、共重合体中におけるスチレン及びスチリルメチルメタクリレートに基づく単量体単位の組成比を求めるため、孤立二重結合を臭素化法により定量し、その値から両者の組成比を算出した結果、スチレン：スチリルメチルメタクリレート＝90：10 (モル比)、すなわちm：l＝90：10であった。

さらに、この物質をゲルパーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)分析したところ、数平均分子量(M_n)が15000 (標準ポリスチレン換算)であった。以上の結果からこの共重合体が以下に示す構造の共重合体(以下、共重合体Aと称する)である。

た共重合体を夫々共重合体B～Eと称する。



m : n = 90 : 10

ことが明らかになった。

実施例2～5

実施例1において、スチレン及びスチリルメチルメタクリレートの仕込み量及び重合温度を表1のように変えた他は実施例1と全く同様にして各種のスチレンースチリルメチルメタクリレート共重合体を合成した。得られた共重合体の構造式、¹H-NMRのケミカルシフト、組成比、IRの特性吸収及びGPCによる数平均分子量の値もあわせて表1に記した。また、実施例2～5で得られ

第 1 表

| 実施例 No | スチレンの 仕込み量 (g) | スチリルメチルメタクリレート の仕込み量 (g) | 重合温度 (℃) | 構造式、 ¹ H-NMRケミカルシフト (ppm) | m : n | IR | 数平均分子量* (\bar{M}_n) |
|-----------|----------------------|--------------------------------|-------------|---|-------|---------------------------------|----------------------------|
| 2 | 152.8 | 32.4 | -78 | | 90:10 | 1720cm ⁻¹ | 66000 |
| 3 | 118.1 | 98.7 | 0 | | 74:26 | (C=O結合) 1630cm ⁻¹ | 14000 |
| 4 | 84.3 | 183.8 | 0 | | 55:45 | (C-C結合) | 12000 |
| 5 | 50.6 | 229.4 | 0 | | 31:69 | | 8000 |

*1 GPCによる(標準ポリスチレン換算)

実施例 6 ～ 11

実施例 1 において、スチレン及びスチリルメチルメタクリレート（実施例 6）、スチレン及びスチリルメチルエチレングリコールメタクリレート（実施例 7）、スチレン及びスチリルメチルプロピレングリコールメタクリレート（実施例 8）、スチレン及びスチリルメチルトリエチレングリコールメタクリレート（実施例 9）、 α -メチルスチレン及びスチリルメチルメタクリレート（実施例 10）、メチルスチレン及びスチリルメチルメタクリレート（実施例 11）に変えた他は実施例 1 と全く同様にして各種の共重合体を得た。得られた共重合体の構造式、 $^1\text{H-NMR}$ のケミカルシフト、組成比、IR の特性吸収及び GPC による数平均分子量の値もあわせて表 2 に記した。また、実施例 6 ～ 11 で得られた共重合体を夫々共重合体 F ～ K と称する。

第 2 表

| 実施例 No. | 構造式、 $^1\text{H-NMR}$ ケミカルシフト (ppm) | m : l | IR | 数平均分子量* (\overline{M}_n) |
|------------|--|---------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 6 | | 88 : 12 | | 18000 |
| 7 | | 91 : 9 | 1720 cm^{-1} (C=O 結合) | 22000 |

第 2 表 (続き)

| 実施例 No. | 構造式、 ¹ H-NMRケミカルシフト (ppm) | m : l | I R | 数平均分子量* (\overline{M}_n) |
|------------|---|--------|----------------------------------|---------------------------------|
| 8 | | 92 : 8 | 1630 cm ⁻¹ (C=C結合) | 16000 |
| 9 | | 93 : 7 | | 25000 |

第 2 表 (続き)

| 実施例 No. | 構造式、 ¹ H-NMRケミカルシフト (ppm) | m : l | I R | 数平均分子量* (\overline{M}_n) |
|------------|---|---------|-----|---------------------------------|
| 10 | | 87 : 13 | | 13000 |
| 11 | | 87 : 13 | | 20000 |

* GPCによる(標準ポリスチレン換算)

用途例

実施例1～11で得られた本発明の共重合体A～Kを用いてビニルフェニル化合物及びこれらと共重合可能なビニル系単量体を所定の比率で配合し、重合開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.3重量部を加熱混合し、脱泡後、2枚のガラス板とテフロンチューブで構成されたモールドの中へ注入し、紫外線重合を行った。重合終了後、重合体をガラスモールドから離型し、厚さ1.2mm、直径130mmのディスク基板を得た。得られたディスク基板の物性を第3表に示した。

尚、ポリスチレン及びポリスチレンマクロマーを用いた例を比較として第3表に併記した。

得られたディスク基板の材料は、以下の試験方法によってその物性を測定した。

- (i) 複屈折：厚さ1.2mmの板を作り、高精度自動複屈折測定装置にて垂直入射及び30°斜め入射の複屈折を測定。

- (ii) 全光線透過率：厚さ1.2mmの板を作り、

JIS-K-7105に従い測定。

- (iii) ガラス転移温度：示差走査熱量計にて測定。

- (iv) 吸水率：JIS-K-6911に従い測定。

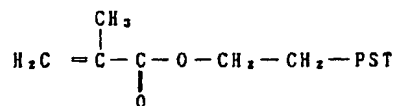
- (v) 重合収縮率： $\frac{d_2 - d_1}{d_2} \times 100$ として算出

した。

但し、 d_1 及び d_2 はそれぞれモノマーの比重及びポリマーの比重を示す。

ただし、表中のポリスチレンマクロマー、BVBOPPE 及びBPADSME は下記の構造の化合物である。

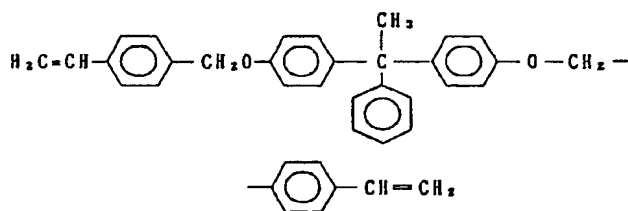
○ポリスチレンマクロマー：



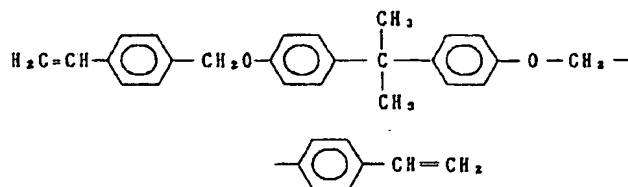
PST: ポリスチレン

分子量約6000

○ BVBOPPE [1,1-ビス(4-ビニルベンジルオキシフェニル) - 1-フェニルエタン]：



○ BPADSME (ビスフェノールAジスチリルメチルエーテル)：



第 3 表

| No | 重合収縮 低減剤 (重量部) | ビニルフェニル 化 合 物 (重量部) | ビニル系 単量体 (重量部) | 重合収縮率 (%) | 全光線 透過率 (%) | 複屈折(n _m) | | ガラス 転移温度 (℃) | 吸水率 (%) | 表面の外観 |
|----|----------------------|---------------------------|----------------------|--------------|-------------------|----------------------|--------------|--------------------|------------|-------|
| | | | | | | 垂直 入射 | 30° 斜め 入射 | | | |
| 1 | 共重合体 A (5) | BVBOPPE (30) | スチレン (65) | 10.0 | 90 | <10 | 50~60 | 127 | 0.05 | 良好 |
| 2 | 共重合体 A (10) | BVBOPPE (30) | スチレン (60) | 8.9 | 90 | <10 | 50~60 | 125 | 0.07 | 良好 |
| 3 | 共重合体 A (15) | BVBOPPE (30) | スチレン (55) | 8.4 | 90 | <10 | 50~60 | 125 | 0.09 | 良好 |
| 4 | 共重合体 A (20) | BVBOPPE (30) | スチレン (50) | 8.0 | 90 | <10 | 50~60 | 125 | 0.10 | 良好 |
| 5 | 共重合体 A (10) | BVBOPPE (35) | スチレン (55) | 8.6 | 90 | <10 | 40~50 | 135 | 0.07 | 良好 |
| 6 | 共重合体 A (10) | BVBOPPE (40) | スチレン (50) | 8.4 | 90 | <10 | 30~40 | 142 | 0.07 | 良好 |
| 7 | 共重合体 A (10) | BPADSHB (25) | スチレン (65) | 9.2 | 90 | <20 | 60~80 | 125 | 0.07 | 良好 |
| 8 | 共重合体 B (10) | BVBOPPE (35) | スチレン (55) | 8.5 | 91 | <10 | 40~50 | 134 | 0.07 | 良好 |
| 9 | 共重合体 C (10) | BVBOPPE (35) | スチレン (55) | 8.6 | 90 | <10 | 40~50 | 137 | 0.08 | 良好 |
| 10 | 共重合体 D (10) | BVBOPPE (35) | スチレン (55) | 8.7 | 90 | <10 | 40~50 | 139 | 0.09 | 良好 |
| 11 | 共重合体 E (10) | BVBOPPE (35) | スチレン (55) | 8.8 | 90 | <10 | 40~50 | 140 | 0.10 | 良好 |
| 12 | 共重合体 F (10) | BVBOPPE (35) | スチレン (55) | 8.7 | 90 | <10 | 40~50 | 136 | 0.06 | 良好 |
| 13 | 共重合体 G (10) | BVBOPPE (35) | スチレン (55) | 8.8 | 90 | <10 | 40~50 | 133 | 0.07 | 良好 |
| 14 | 共重合体 H (10) | BVBOPPE (35) | スチレン (55) | 8.9 | 90 | <10 | 40~50 | 132 | 0.07 | 良好 |
| 15 | 共重合体 I (10) | BVBOPPE (35) | スチレン (55) | 8.7 | 90 | <10 | 40~50 | 128 | 0.09 | 良好 |

第 3 表 (続き)

| No | 重合収縮 低減剤 (重量部) | ビニルフェニル 化 合 物 (重量部) | ビニル系 単量体 (重量部) | 重合収縮率 (%) | 全光線 透過率 (%) | 複屈折(n _m) | | ガラス 転移温度 (℃) | 吸水率 (%) | 表面の外観 |
|----|----------------------|---------------------------|----------------------|--------------|-------------------|----------------------|--------------|--------------------|------------|-------------|
| | | | | | | 垂直 入射 | 30° 斜め 入射 | | | |
| 16 | 共重合体 J (10) | BVBOPPE (35) | スチレン (55) | 8.8 | 91 | <10 | 40~50 | 137 | 0.06 | 良好 |
| 17 | 共重合体 K (10) | BVBOPPE (35) | スチレン (55) | 8.6 | 90 | <10 | 40~50 | 135 | 0.06 | 良好 |
| 18 | 共重合体 A (10) | BVBOPPE (35) | メタスチレン (55) | 8.3 | 90 | <10 | 50~60 | 136 | 0.07 | 良好 |
| 19 | メタスチレン (10) | BPADSHB (25) | スチレン (65) | 9.0 | 白濁 | 白濁のため 測定付加 | | 97及び 130 | 0.05 | 良好 |
| 20 | メタスチレン (10) | BVBOPPE (35) | スチレン (55) | 8.5 | 白濁 | 白濁のため 測定付加 | | 96及び 129 | 0.05 | 良好 |
| 21 | メタスチレンマクロマー (5) | BVBOPPE (35) | スチレン (60) | 10.5 | 78 | <10 | 50~60 | 85及び 130 | 0.05 | 一部にハレ あり |
| 22 | メタスチレンマクロマー (10) | BPADSHB (35) | スチレン (55) | 8.9 | 68 | <10 | 50~60 | 89及び 132 | 0.05 | 良好 |
| 23 | メタスチレンマクロマー (20) | BVBOPPE (25) | スチレン (55) | 8.4 | 白濁 | 白濁のため 測定付加 | | 86及び 125 | 0.05 | 良好 |
| 24 | — | BPADSHB (25) | スチレン (75) | 12.5 | 90 | <20 | 60~80 | 125 | 0.05 | 全面にハレ あり |
| 25 | — | BVBOPPE (35) | スチレン (65) | 11.5 | 91 | <10 | 40~50 | 135 | 0.05 | 一部にハレ あり |

表中、No 19 ~ 25 は比較例である。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、実施例1で得られた共重合体の赤外吸収スペクトル及び¹³C-核磁気共鳴スペクトルのチャートである。

特許出願人 徳山曹達株式会社

図 1

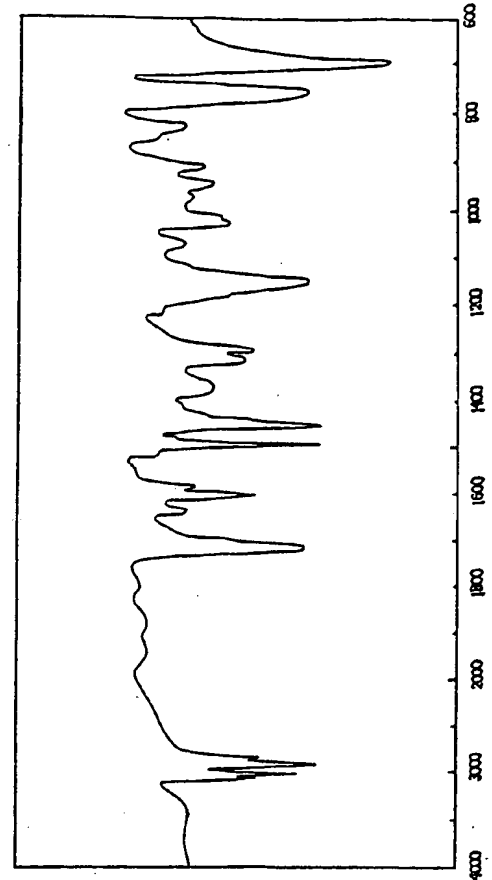
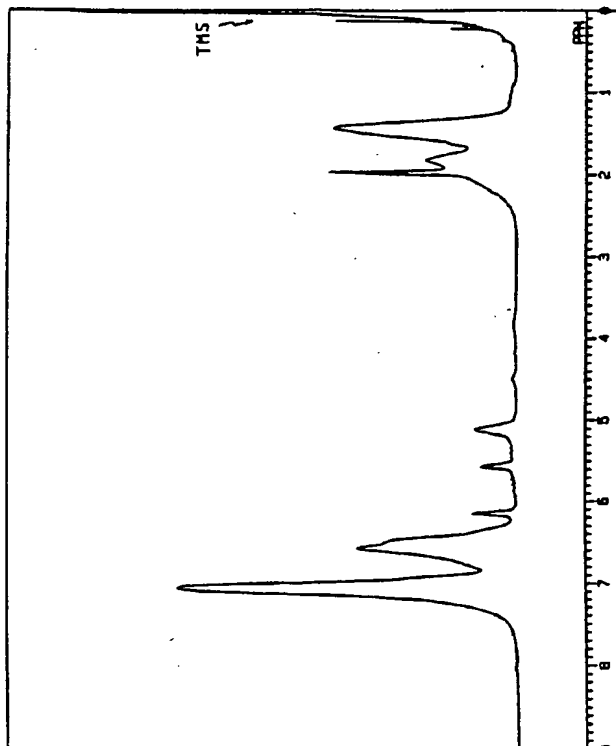


図 2



手続補正書

平成2年1月10日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第299692号

2. 発明の名称

共重合体及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 745

住所 山口県徳山市御影町1番1号

名称 (318) 徳山曹達株式会社

代表者 辻 重

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第25頁下から8行目

「主鎖メチレン」を「主鎖メチン」に補正する。

特許庁
2.1.10

方式
審査

関

(2) 同第38頁第3表(続き)の複屈折の欄

(3カ所)

「白濁のため測定付加」を

「白濁のため測定不可」に補正する。

以 上